

Porous flame-resistant acrylic fibre - treated with hydroxylamine then with hot air

Patent Assignee: MITSUBISHI RAYON CO LTD(MITR)

Patent No	Kind	Date	Application No	Kind	Date	Update	Type
JP 52059799	A	19770517	JP 1975135900	A	19751112	197726	B
JP 1982058446	B	19821209				198302	E

Alerting Abstract:

JP A

Porous acrylic fibre having 20-80 m²/g surface area is prepd. from acrylic polymer contg. ≥ 85 wt.% of acrylonitrile. The porous acrylic fibre is treated with hydroxylamine, and then heat-treated with hot air at 150-300 degrees C to fix voids (and openings leading to the voids), and to impart flame-resistance to the fibre, simultaneously.

The porous acrylic fibre is prepd. by wet spinning of acrylic copolymer composed of ≥ 85 wt.% of acrylonitrile and ≤ 15 wt.% of comonomer(s) such as, (meth)acrylic acid, alkylvinylketone, vinylpyridine derivatives, etc., under properly controlled spinning-, drawing-, and drying conditions.

By steam-treating of the drawn wet filaments, the microvoid structure is sufficiently stabilised.

The acrylic fibre is then treated with aqueous soln. of hydroxylamine (or its mineral acid salt) to convert at least 10 mol. % of -CN group to amidoxime- or imidoxime group. The treated fibre is then isothermally heat-treated at the lower limit temp., which depends upon the degree of -CN group modification, for 5-30 minutes to fix the void structure, and then at temps. raised finally to 300 degrees C to complete the flame-proofing.

International Class Codes (Current)					
IPC	Class Level	Scope	Position	Level	Version Date
D01F-009/22	-	-	Secondary	-	Version 7
D06M-011/14	-	-	Secondary	-	Version 7

DWPI Class: A14; E36; F06;



特 許 願 (A)

昭和 50 年 7 月 12 日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称 多孔性耐炭繊維の製造法
2. 発明者 広島県佐伯郡大野町 908-124
今井良勝 (ほか 2 名)

3. 特許出願人
〒104 東京都中央区京橋 2 丁目 8 番地
電話 (272) 4321 (大代表)
(603) 三菱レイヨン株式会社
取締役社長 金澤 修三

4. 代理人
〒104 東京都中央区京橋 2 丁目 8 番地
三菱レイヨン株式会社内
(6949) 弁理士 吉沢敏夫

5. 添付書類の目録

- | | |
|----------|-----|
| (1) 明細書 | 1 通 |
| (2) 図面 | 4 通 |
| (3) 願書副本 | 1 通 |
| (4) 委任状 | 1 通 |

50 135900

明 細 書

1. 発明の名称

多孔性耐炭繊維の製造法

2. 特許請求の範囲

少なくとも 85 重量% 以上の重合されたアクリロニトリルからなる表面積 20 ~ 80 m²/g の多孔性アクリル繊維をヒドロキシルアミンと反応せしめてから 150 ~ 300 °C の熱風雰囲気下で熱処理して、繊維内部の空孔および空孔への通路を固定すると同時に、耐炭性を付与することを特徴とする多孔性耐炭繊維の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、アクリル繊維を出発原料とする多孔性耐炭繊維の製造法に関するものである。

多孔性耐炭繊維は、活性炭、シリカゲル、酸性白土などが気体あるいは液体の脱臭用、脱色用、精製用などの吸着剤として用いられる分野において、これらが粉末あるいは粒状であるための製造及び使用時における欠点をおさない、

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 52-59799

④公開日 昭 52. (1977) 5 17

②特願昭 50-135900

②出願日 昭 50. (1975) 11. 12

審査請求 未請求 (全 6 頁)

庁内整理番号

6686 47

⑤日本分類

48 DB1

⑤ Int. Cl²

D06M 11/14

識別
記号

さらに繊維状であるために製品形態に多様性を求めることができるものである。

このような繊維状吸着材をセルロース系、ポリ塩化ビニリデン系、ポリ塩化ビニル系物質などを原料として製造する提案もあるが、熱分解、炭化、賦活の工程を経て製造されるとき、これらはいずれも熱分解工程において著しい重量減少をひきおこし、更に賦活処理における重量減少を加えると、出発原料の利用効率は微々たるものといわざるを得ない。

そこで本発明者らは、このような出発原料の利用効率を向上させることに留意し、また繊維状吸着材としては従来知られていないタイプであるアクリル系繊維を出発原料として用いて、鋭意検討した結果本発明に到達した。

アクリル系繊維を出発原料としたときの耐炭化収率ないしは炭素化収率の向上は、高強力炭素繊維の開発の歴史が教えるところである。しかし吸着材としての一つの特性と考えられている表面積についてたとえば市販の炭素繊維で比

較すると、アクリル系の炭素繊維はセルロース系などの炭素繊維よりも著しく小さな表面積を持つていることが特徴的である。表面積は繊維内に微小な空孔が存在するときに大きく検出されるもので、アクリル系炭素繊維は繊維内部に空孔が存在しないのか、あるいは存在してもわずかなであることを物語るている。

しかしながら周知のごとく、アクリル系繊維はアクリロニトリル系重合体を無機溶剤あるいは有機溶剤に溶解し、湿式紡糸あるいは乾式紡糸によつて繊維化されるので、紡糸工程にはほとんどの場合脱溶剤洗浄工程が組みこまれている。その結果繊維内部には凝固あるいは脱溶剤工程で非均一層を形成したいわゆるボイド(空孔)を内在させている。

一般のアクリル系繊維、特に高強度炭素繊維の出発原料としてのアクリル系繊維では、紡糸工程で発生したボイドを乾燥工程などで消去し、繊維内部を均一にすることに考慮がはらわれているが、本発明においてはアクリル系繊維に内

在するボイドを崩壊させることなく固定した多孔性アクリル系繊維を出発原料とすることが特徴の一つである。

多孔性アクリル系繊維は吸湿性アクリル系繊維のある種の製造方法において採用されているように、湿式紡糸で得られた水膨潤状態にある繊維糸条を膨潤状態で熱処理して得る方法、あるいは水膨潤状態の未乾燥繊維を水溶性の有機又は無機化合物で処理して繊維中のボイドにこれらの化合物を充填したのち熱処理を行ない、その後の工程でボイド中に充填された化合物を溶出せしめる方法などによつて容易に得ることができる。

上記の如き方法で製造した繊維の断面を電子顕微鏡で観察するとマイクロファイブリルにかこまれた数百オングストローム直径の空孔組織を形成しており、BET法によつて測定すると20~80 ml/gの表面積をもっていることがわかる。

このような多孔性組織を耐炭化繊維にもち込ませ、かつ発達させることが本発明のねらいで

あるが、通常の方法で製造した多孔質アクリル系繊維では耐炭化の初期段階の空気中での熱処理によつて繊維外表面から空孔に連結する通路が閉塞され、このような状態で耐炭化を行なうと強固な表層を形成してしまうので、著しく小さな表面積を持つてしまふ。

アクリル系繊維から耐炭化繊維を得る方法としてはアクリル系繊維を空気中で熱処理して酸化架橋反応とニトリル基間の環化反応とを促進させることによる方法が代表的であり、このような反応は200℃以上の高温域においてすみやかに進行する。

しかしながらアクリル系繊維の分子運動性に関する転移温度は60~160℃とより低温域にあるため、耐炭化処理温度においては、繊維は部分的にゴム状態あるいは流動状態を経過する。

このような原因によつて生じる多孔性アクリル系繊維の空孔に連結する通路の閉塞を防止するためには少なくとも空孔への通路部分のポリマ

ーの分子運動性を抑制して通路の形態を固定する必要がある。

耐炭化反応の進行に先だつて繊維基質の軟化の防止は、アクリル系ポリマーに特有な優れた反応性を利用して、化学反応や架橋反応を生じさせた結果得られる耐熱性構造を形成することによつて達成される。

アクリル系ポリマーの耐熱性変成の方法は、衣料用アクリル繊維の物理的、化学的改質で採用されている方法を応用することができる。

たとえば酸あるいはアルカリによつてニトリル基を酸化し、アミド基あるいはカルボキシル基を生成せしめてから熱処理を行う方法、そしてヒドラジン類あるいはグアニジン類で処理してから熱処理を行なう方法などであり、いずれも耐熱性の向上が認められる。

しかしながらこのような処理は、しばしば繊維を容易に膨潤せしめるので耐炭化熱処理を行なうと多孔性繊維の空孔への通路を閉塞してしまい、本発明の目的のためには著しく限定した

処理条件を必要とする。

最も効果的な変成処理はヒドロキシルアミン処理である。

アクリル系ポリマーのヒドロキシルアミン処理は、アミドオキシム化反応あるいはイミドオキシム化反応として知られており、ヒドロキシルアミンの硫酸塩あるいは塩酸塩の全部あるいは一部を中和してPHを4.5〜7以上に制御することによつて、酸性染料に可染性となる改質アクリル繊維を得るのに使用されている。

しかしながら本発明のためにはこのような制御は不要であり、酸性側で処理を行つてもよい。また処理条件も浴比1:20(95℃)において、硫酸ヒドロキシルアミン濃度で10〜40% overの濃度範囲の任意の条件で効果を発現する。ヒドロキシルアミン処理の効果は、繊維内の空孔への通路の閉塞を防止するのみならず、耐炎化反応を促進するので150〜300℃の熱風雰囲気中で比較的短時間の熱処理を行なうことによつて、ほとんど重量減少のない黒色の

耐炎化繊維を得ることができる。

この耐炎化繊維は出発原料のアクリル系繊維が持つているのとほぼ同程度の表面積を保持しており、かつヨウ素吸着量で表わされる吸着能は市販の活性炭のそれと類似した値を示す。

以上のべたように本発明は表面積が20〜80 ml/gである多孔性アクリル系繊維をヒドロキシルアミンと反応せしめてから空气中150〜300℃の雰囲気下で熱処理して、繊維内部の空孔および空孔への通路を固定すると同時に、耐炎性を付与することを特徴とする多孔性耐炎繊維の製造法に関するものである。

本発明の原料繊維の製造に用いられるアクリロニトリル系重合体は、少なくとも85重量%以上のアクリロニトリルを含有することが必要であり、アクリロニトリルの含量が85重量%未満になると、本発明の処理を行なつても多孔性繊維組織を維持することができない。

アクリロニトリル以外の共重合成分の種類は特に規制されるものではない。

たとえばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等のアクリル酸誘導体、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン等のアルキルビニルケトン、アクロレイン、メタクロレイン等のアクロレイン誘導体、2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン等のビニルピリジン誘導体、メタリルスルホン酸ソーダ、ステレンスルホン酸ソーダ等のスルホン酸誘導体、酢酸ビニル、メタクリロニトリル等があげられ、これらは単独でも、組合せても用いられる。

本発明において使用する多孔性アクリル系繊維とは液体窒素の沸点(77°K)における窒素ガスの吸着等温線からBET法で求めた表面積が20〜80 ml/gとなるミクロな空孔を有するアクリル系繊維であり、たとえば湿式紡糸法ではノズルから吐出するときの紡糸浴温度および

温度、延伸後の乾燥温度を適切な条件に設定することによつて容易に製造することができる。

このようにして作つた繊維は、そのまゝでもよいが、延伸湿潤糸の状態に加熱水蒸気による熱処理を施すとミクロな空孔組織を安定化するのに有効である。なお、本発明で使用するような多孔性アクリル系繊維の製造法は特公昭47-15901、同48-6650、同48-8285、同48-8286号公報にも説明されている。

しかしながら表面積が20 ml/g以下の場合には耐炎化を行なつた後本発明の効果は発揮されないし、80 ml/g以上の場合には著しく脆弱な繊維となつて取扱いが困難になる。

本発明においてヒドロキシルアミン処理を行なう繊維は、乾燥した通常の多孔性アクリル系繊維でもよいが、湿潤繊維の場合にはヒドロキシルアミン処理を行なう前に加圧水蒸気中で湿熱処理を行なうことが、多孔性組織を維持するのに有効である。具体的にいえば表面積を測定

するのに湿潤状態であれば乾燥を行なう必要があるが、加圧水蒸気処理を行なつてから、その温度以下の温度で乾燥すると、測定される表面積は乾燥温度に依存しなくなる。

本発明におけるヒドロキシルアミン処理は、市販されているヒドロキシルアミン無機強酸塩をそのまま用いるか、または酸無機強酸塩に対して等モル前後の塩基性物質を加えた水溶液中で行なわれる。通常市販されているヒドロキシルアミンの無機強酸塩とは塩酸塩、硫酸塩が最も一般的である。また塩基性物質としては苛性ソーダ、第二リン酸ナトリウム、第二リン酸アンモニウム、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、酢酸ナトリウムなどである。

アクリロニトリルのニトリル基とヒドロキシルアミンが反応してアミドオキシム又はイミドオキシム化するといわれるアクリル系繊維とヒドロキシルアミンとの反応の程度は、KBr 錠剤法の赤外吸収スペクトルを測定することによつて 1680 cm^{-1} の特性吸収の出現および 2240 cm^{-1}

ヒドロキシルアミン処理によるニトリル基の変成度およびヒドロキシルアミン処理繊維が湿潤状態にあるか、あるいは乾燥状態にあるかに依存する。

すなわち湿潤状態においては、耐炎化熱処理する前に予備乾燥を行なつた方が耐炎化反応を均一に、かつ短時間に行なうことができるが、上記の温度範囲をとる限り必ずしも本発明の工程として不可欠な工程ではない。またアクリル系繊維のニトリル基の変成度が增大するようにヒドロキシルアミン処理が行なわれると、ニトリル基の変成度が増すにつれて下限温度が高くなるので耐炎化反応はより短時間で得られることになる。ここにいう耐炎化熱処理の下限温度とは多孔性アクリル系繊維の空孔組織を維持するための下限温度を意味し、下限温度において 5~30 分の等温処理時間をとるならば、その後適当な昇温勾配で高温にもたらしことによつて多孔性の耐炎繊維を得ることができる。

本発明における耐炎性の判定は、消防庁の法

特開昭52-59799(4)

の吸収強度の減少から確めることができる。

ここではヒドロキシルアミン処理によるニトリル基の変成度を次式で定義して尺度とした。

$$\text{CN基の変成度}(\%) = \left(1 - \frac{\text{ヒドロキシルアミン処理繊維の } 2240\text{ cm}^{-1} \text{ の吸収強度}}{\text{未処理繊維の } 2240\text{ cm}^{-1} \text{ の吸収強度}}\right) \times 100$$

ニトリル基の変成度は、ヒドロキシルアミン処理液のヒドロキシルアミン濃度、処理温度および処理時間によつて異なるので、ニトリル基の変成度が 10% 以上となるようにヒドロキシルアミン処理条件は制御される。

たとえば処理温度が高くなれば変成は速やかに行なわれるので 90~95℃ の高温で処理すると短時間で目標値に達するが、同様の目的で比較的低温でヒドロキシルアミンを吸尽させたのちに蒸気処理を行なうのも効果的である。

本発明における耐炎化熱処理は酸素、二酸化窒素、亜硫酸ガス等を含む酸化性雰囲気中で行なわれ、特に加熱空気中に行なうのが取り扱い上容易である。熱処理温度は 150~300℃ の温度範囲が採用されるが、その下限温度はヒ

現行試験法 T 55 度マイクロバーナー法に準拠して試験を行ない、そのときの耐炎性が優秀（炎、煙全くなし）、あるいは耐炎性良好（炎は全くなし、若干煙が出る）な状態を耐炎繊維という。

本発明における繊維とはフィラメント、トウ、編織物、不織布などの形態を持つたものであり形態に関する特別な限定はない。

以下に実施例によつて本発明の多孔性耐炎繊維の製造法をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の重合体及び紡糸浴の組成を示すものは重量基準である。

実施例 1

アクリロニトリル 93%、酢酸ビニル 7% よりなる重合体約 2000 の共重合体を重量比 3:3:5 でジメチルアセトアミドに溶解し、予過脱泡を行なつて紡糸原液とした。この紡糸原液をジメチルアセトアミド 55%、60℃ の水溶液からなる紡糸浴中にノズルより一定速度で吐出して凝固させた。形成された糸条を、次の

で、直ちに沸騰水中で洗浄しながら2.1デニールの繊維になるように5倍に延伸し、脱水後40℃にて乾燥した。

このようにして得られた繊維(A)を顕微鏡で観察したところ、表面および内部にボイドを多数有しており、またBET法で測定すると、4.2 ml/gの表面積を持っていた。

上記の方法において5倍の延伸後、糸条を120℃の熱ローラーで乾燥し、2.45 kg/cm²の加圧水蒸気中で緩和収縮させることによつて得た比較繊維(B)にはボイドがなく表面積は1 ml/g以下であつた。

繊維(A)をヒドロキシルアミン硫酸塩((NH₂OH)₂H₂SO₄) 10 gと苛性ソーダ2.5 gを含む水溶液2.0 (浴比1:20)で95℃3時間処理し、室温で一昼夜風乾して繊維(C)とした。

繊維(C)のニトリル基の変成度は11.2%であり、表面積は38 ml/gであつた。

繊維(A)、(B)、(C)を金枠に定長に固定して、

特開昭52-59799(5)

150℃の熱風乾燥機で30分熱処理し、その後2℃/minの昇温速度で270℃にたらし、2時間放置してから取り出した。これらの繊維の耐炎性、表面積、デニールおよび重量変化を比較して第1表に示す。

第 1 表

	デニール (d)	重量減少率 (%)	表面積 (ml/g)	耐炎性
繊維Aからの熱処理繊維	2.5	2.3	1以下	少し失がでる
繊維Bからの熱処理繊維	3.0	4.2	1以下	少し失がでる
繊維Cからの熱処理繊維	2.7	2.0	35	良好

本発明の繊維(C)からの熱処理繊維は耐炎繊維となつており、かつ表面積は出発繊維が持つていた水準を保つたが、ヒドロキシルアミン処理を行なっていない比較繊維(A)の場合は、もともと多数のボイドを持っていない比較繊維(B)と同様に表面積が検知できないものになつていた。

実施例 2

アクリロニトリル95%、アクリル酸メチル4%、メタクリル酸1%よりなる重合体約2200の共重合体を重量比20%でジメチルアセトアミドに溶解し、戸過脱泡して紡糸原液とした。この紡糸原液をジメチルアセトアミド70%、40℃の水溶液からなる紡糸浴中にノズルから一定速度で吐出して凝固させた。形成された糸条を次いでただちに沸騰水中で洗浄しながら5倍に延伸し、更に3 kg/cm²の加圧水蒸気中で2倍の追加延伸をほどこして、1.2デニールの湿潤状態のまま2 kg/cm²の加圧水蒸気中で緩和収縮させた後、ヒドロキシルアミン硫酸塩に対して第二リン酸ソーダを1.54倍使用して調製した濃度の異なる処理液中で浴比1:20、温度95℃時間130分の条件でヒドロキシルアミン処理を行なつた。これらは脱液し、80℃で乾燥して表面積および繊維のニトリル基変成率を測定した。更にこれらのヒドロキシルアミン処理繊維を150℃および190℃の熱風乾燥

機中でそれぞれ30分定長熱処理してから表面積を測定した。結果を第2表に示す。

第 2 表

実験 番号	ヒドロキシルア ミン硫酸塩濃 度 (g/g)	80℃乾燥繊維		表面積 (ml/g)	
		ニトリル基 変成率 (%)	表面積 (ml/g)	150℃熱処 理繊維	190℃熱処 理繊維
1	0	0	61.4	3.5	1以下
2	2	2.0	51.4	24.6	1以下
3	5	5.8	63.2	41.4	1.2
4	10	12.0	58.0	49.8	22.1
5	15	15.1	51.7	55.1	46.4
6	20	18.7	52.7	51.5	46.1
7	25	23.2	41.6	41.5	44.2

第2表より明らかなように、ヒドロキシルアミン処理を行なっていない繊維(実験1)は150℃の熱処理によつて表面積が著しく低下するのに対し、実験2~7のヒドロキシルアミン処理を行なつた繊維においては、出発原料繊維の持つ表面積を維持していることが示されて

いる。またニトリル基の変成率が12%以上になるように繊維が改質されることによつて、190℃の熱処理を行なつても出発原料繊維の表面積が維持されることが示されている。

4 前記以外の発明者

広島県大竹市立戸 ^{オホナガシタ} ユ-ク-ク	福 ^{フク} 島 ^{シマ} 英 ^{エイ} 二 ^ニ
広島県大竹市無川 ^{ムカウ} ヨ-ジ-ノ	岡 ^{オカ} 田 ^ダ 寿 ^ス 夫 ^フ

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 吉 沢 敏 夫